

16.07.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

RECD 05 SEP 2003

WPO 記載されて

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 7月17日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-208604  
Application Number:  
[ST. 10/C] : [JP2002-208604]

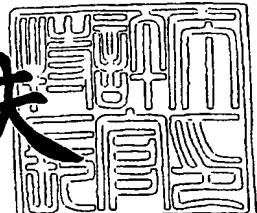
出願人 日本ゼオン株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3068296

【書類名】 特許願  
【整理番号】 20021103  
【提出日】 平成14年 7月17日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01L 21/3065  
C09K 13/08

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6番1号 日本ゼオン株式  
会社内

【氏名】 山田 俊郎

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6番1号 日本ゼオン株式  
会社内

【氏名】 杉本 達也

## 【特許出願人】

【識別番号】 000229117  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6番1号  
【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100075351

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 内山 充

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 046983  
【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9717939

特願 2002-208604

ページ： 2/E

【プルーフの要否】 要

出証特 2003-3068296

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ドライエッチング方法、ドライエッチングガス及びパーフルオロ-2-ペンチンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に塗布されたレジスト膜に、波長が 195 nm 以下の放射線を照射して形成した最小線幅 200 nm 以下のレジストパターンを、少なくとも 1 つの不飽和結合を有する炭素数 4 ~ 6 のフッ素系化合物でドライエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法。

【請求項 2】

レジスト膜が、芳香環構造を有する繰り返し単位が 10 重量 % 以下である高分子化合物により形成されてなる請求項 1 記載のドライエッチング方法。

【請求項 3】

少なくとも 1 つの不飽和結合を有する炭素数 4 ~ 6 のフッ素系化合物が、パーフルオロ-2-ブチン又はパーフルオロ-2-ペンチンである請求項 1 記載のドライエッチング方法。

【請求項 4】

少なくとも 1 つの不飽和結合を有する炭素数 4 ~ 6 のフッ素系化合物が、1, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロ-2-ペンテン、1, 1, 1, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロ-2-ペンテン又はパーフルオロ-2-ペンテンである請求項 1 記載のドライエッチング方法。

【請求項 5】

少なくとも 1 つの不飽和結合を有する炭素数 4 ~ 6 のフッ素系化合物からなり、195 nm 以下の放射線で最小線幅 200 nm 以下のレジストパターンを形成するレジスト膜に用いるためのドライエッチングガス。

【請求項 6】

前記炭素数 4 ~ 6 のフッ素系化合物が、パーフルオロ-2-ペンチンである請求項 5 記載のドライエッチングガス。

【請求項 7】

1,1,1-トリハロー-2,2,2-トリフルオロエタンとペンタフルオロプロピオンアルデヒドを反応させて2-ハロー-1,1,1,4,4,5,5,5-オクタフルオロ-2-ペンテンとし、さらに2-ハロー-1,1,1,4,4,5,5,5-オクタフルオロ-2-ペンテンの脱ハロゲン化水素反応により得ることを特徴とするパーフルオロー-2-ペンチンの製造方法。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、ドライエッチング方法、ドライエッチングガス及びパーフルオロー-2-ペンチンの製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、ドライエッチングにおいて、エッチング速度が大きく、選択性に優れ、シリコン基板上に最小線幅200nm以下の微細なパターンを安定して形成することができるドライエッチング方法、ドライエッチングガス及び該ドライエッチングに用いるパーフルオロー-2-ペンチンの製造方法に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年のVLSI（超集積回路）、ULSI（超々集積回路）などに見られるように、半導体装置の高集積化と高性能化が進展するに伴い、これらの装置の製造工程に用いられるドライエッチングガスについても、技術的要求がますます厳しくなってきている。そのようなドライエッチングガスとしては、これまで四フッ化炭素、パーフルオロシクロプロパンなどの飽和のフルオロカーボン類が用いられてきた。しかし、これらのガスは、大気寿命が数千年と極めて長く、地球温暖化への悪影響が指摘されているために、種々の新しい代替含フッ素化合物が開発されている。

特開平9-191002号公報には、不飽和結合を有するフッ素系化合物が開示されている。該公報ではKrFエキシマレーザーリソグラフィーにより、300nmでのエッチング評価が行なわれ、良好な結果が得られている。また、特開2002-184768号公報には、一般にdeep-UVと呼ばれる波長200～300nmの紫外線を使用したリソグラフィーにより、エッチング評価が行

われ、良好な結果が得られている。

ところで従来の200nm以上の波長、例えばKrF (248nm) による露光では、芳香環構造を有する高分子化合物により形成されてなるレジストが主流であり、芳香環構造を有するためにドライエッティングに対するレジストの耐性が高く、露光、現像後のエッティング工程において、酸化シリコンを選択的にエッティングすることが容易であった。しかし、現在256メガビットDRAMに用いられているKrF (248nm) エキシマレーザーでは、最小線幅210nmのレジストパターンが限界であり、半導体集積回路の高集積化がさらに進行するにつれ、1ギガビット以降のDRAMの製造には、ArF (193nm) エキシマレーザー又はより短波長の光源が使用されると考えられる。波長が200nm以下のArF (193nm) 、X線などに用いるレジストにおいては、光が芳香環に吸収されてしまうために、芳香環構造を多く有する高分子化合物からなる従来のレジストを使用した場合、露光によるパターン形成ができない。

そこで、脂環式構造からなる高分子化合物や、アルカリ可溶性のメタクリル酸共重合体などが、波長195nm以下のArF、X線用のレジストに検討されている。しかし、これらの高分子化合物は、芳香環構造をほとんど有しないために、露光、現像後のエッティング工程において、使用するエッティングガスの種類によっては、レジスト膜自体もエッティングされやすく、酸化シリコンに対するエッティング選択性が低下するという問題が生じていた。例えば、195nm以上の波長用のレジストに有効であると言われているパーフルオロプロパンなどを、シリコン酸化膜のドライエッティングに適用すると、フォトレジスト及びポリシリコンなどの保護膜に対する選択性が十分に満足できるとは言い難く、微細なパターンを形成することが難しくなった。

特に、パターンサイズが200、180、130、100nmと微細化するにつれて、シリコン酸化膜に代表される基板上に塗布されるレジストの膜厚も薄くなる方向にあり、レジストに対する選択性を確保することが難しくなってきていく。

### 【0003】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、195 nm以下の短波長の光源を使用するドライエッチング耐性の悪いレジストに対しても、高いエッチング速度及び選択性を確保し、基板上に最小線幅200 nm以下の微細なパターンを安定して形成することができるドライエッチング方法、ドライエッチングガス及び該ドライエッチングに用いるパーフルオロ-2-ペンチンの製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

#### 【0004】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物を用いてドライエッチングすることにより、選択性の悪いレジストに対してもエッチング速度を落とすことなく、高いレジスト選択性を確保し得ることを見いだし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

- (1) 基板上に塗布されたレジスト膜に、波長が195 nm以下の放射線を照射して形成した最小線幅200 nm以下のレジストパターンを、少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物でドライエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法、
- (2) レジスト膜が、芳香環構造を有する繰り返し単位が10重量%以下である高分子化合物により形成されてなる第1項記載のドライエッチング方法、
- (3) 少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物が、パーフルオロ-2-ブチン又はパーフルオロ-2-ペンチンである第1項記載のドライエッチング方法、
- (4) 少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物が、1,1,1,2,4,4,5,5,5-ノナフルオロ-2-ペンテン、1,1,1,3,4,4,5,5,5-ノナフルオロ-2-ペンテン又はパーフルオロ-2-ペンテンである第1項記載のドライエッチング方法、

- (5) 少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物からなり、195 nm以下の放射線で最小線幅200 nm以下のレジストパターンを

形成するレジスト膜に用いるためのドライエッチングガス、

(6) 前記炭素数4～6のフッ素系化合物が、パーフルオロー2-ペンチンである第5項記載のドライエッチングガス、及び、

(7) 1,1,1-トリハロー-2,2,2-トリフルオロエタンとペンタフルオロプロピオナルデヒドを反応させて2-ハロー-1,1,1,4,4,5,5,5-オクタフルオロー-2-ペンテンとし、さらに2-ハロー-1,1,1,4,4,5,5,5-オクタフルオロー-2-ペンテンの脱ハロゲン化水素反応により得ることを特徴とするパーフルオロー-2-ペンチンの製造方法、

を提供するものである。

#### 【0005】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のドライエッチング方法においては、基板上に塗布されたレジスト膜に、波長が195nm以下の放射線を照射して形成した最小線幅200nm以下のレジストパターンを、少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物でドライエッチングする。本発明方法により、基板を効率的にエッチングして、最小線幅200nm以下、好ましくは180nm以下、特に好ましくは150nm以下、さらに好ましくは140nm以下の微細なパターンを容易に精度よく形成することができる。少なくとも1つの不飽和結合を有するフッ素系化合物の炭素数が3以下であると、ドライエッチングに際して基板とレジストの選択性が低下するおそれがある。少なくとも1つの不飽和結合を有するフッ素系化合物の炭素数が7以上であると、沸点が高く、ドライエッチングガスとしての使用が困難となるおそれがある。

本発明方法において、基板上に塗布するレジスト膜に特に制限はないが、芳香環構造を有する繰り返し単位が10重量%以下である高分子化合物であることが好ましく、該繰り返し単位が5重量%以下である高分子化合物であることがより好ましく、該繰り返し単位が2重量%以下である高分子化合物であることがさらに好ましい。レジスト膜を構成する高分子化合物の芳香環構造を有する繰り返し単位が10重量%以下であると、波長195nm以下の放射線に対する透明性が確保できるとともに、最小線幅200nm以下の良好なレジストパターンを形成

することができる。基板上にレジスト膜を塗布する方法に特に制限はなく、例えば、スピニコーティングなどにより基板上にレジスト組成物の溶液を塗布し、溶剤を蒸発させて乾燥したのち、必要に応じてプリベークすることができる。レジスト組成物の溶液には、必要に応じて、オニウム塩、ジアゾメタン誘導体、グリオキシム誘導体などの酸発生剤を配合することができる。

本発明に用いる放射線の波長は、195 nm以下、好ましくは170 nm以下、特に好ましくは150 nm以下である。本発明に用いる波長195 nm以下の放射線に特に制限はなく、例えば、ArFエキシマレーザー(193 nm)、F<sub>2</sub>エキシマレーザー(157 nm)、Kr<sub>2</sub>エキシマレーザー(146 nm)、KrArエキシマレーザー(134 nm)、Ar<sub>2</sub>エキシマレーザー(126 nm)、真空紫外線(170 nm以下)、電子線(EB)、X線などを挙げることができる。レジスト膜にマスク合わせをしてパターン通りに放射線を照射し、必要に応じてポストベークを行い、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液などのアルカリを用いて現像することにより、レジストパターンを形成することができる。その後、ドライエッチングに移行する。

#### 【0006】

本発明方法においては、ドライエッチングガスとして、少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物を用いる。本発明において、フッ素系化合物とは、炭素及びフッ素からなる化合物、又は、炭素、水素及びフッ素からなる化合物である。三重結合を有するフッ素系化合物としては、例えば、パーエフルオロー-1-ブチン、パーエフルオロー-2-ブチン、パーエフルオロー-1-ペニチン、パーエフルオロー-2-ペニチン、パーエフルオロー-1,3-ペニタジイン、パーエフルオロー-1,4-ペニタジイン、パーエフルオロー-1-ヘキシン、パーエフルオロー-2-ヘキシン、パーエフルオロー-3-ヘキシン、パーエフルオロー-1,3-ヘキサジイン、パーエフルオロー-1,4-ヘキサジイン、パーエフルオロー-1,5-ヘキサジイン、パーエフルオロー-2,4-ヘキサジインなどを挙げることができる。

二重結合を有するフッ素系化合物としては、例えば、パーエフルオロー-1-ブテン、パーエフルオロー-2-ブテン、パーエフルオロー-1,3-ブタジエン、パーエフルオロー-1-ペニテン、パーエフルオロー-2-ペニテン、パーエフルオロー-1,3-ペ

二重結合と三重結合の両方を有するフッ素系化合物としては、例えば、パーフルオロ-1-ブテン-3-イン、パーフルオロ-1-ペンテン-3-イン、パーフルオロ-1-ペンテン-4-イン、パーフルオロ-3-ペンテン-1-イン、パーフルオロ-2-メチル-1-ブテン-3-イン、パーフルオロ-1-シクロヘキセン-3-イン、パーフルオロ-1-シクロヘキセン-4-インなどを挙げることができる。

[0 0 0 7]

上記の少なくとも1つの不飽和結合を有するフッ素系化合物は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせて用いることもできる。これらの中で、パーフルオロ-2-ブチン、パーフルオロ-2-ペンチン、パーフルオロ-2-ヘキシン、パーフルオロ-3-ヘキシン、1,1,1,2,4,4,5,

5,5-ノナフルオロ-2-ペンテン、1,1,1,3,4,4,5,5,5-ノナフルオロ-2-ペンテン及びパーフルオロ-2-ペンテンは、安定性が良好なので好適に用いることができるが、中でも1,1,1,2,4,4,5,5,5-ノナフルオロ-2-ペンテン、1,1,1,3,4,4,5,5,5-ノナフルオロ-2-ペンテン及びパーフルオロ-2-ペンテンがより好ましい。さらに、パーフルオロ-2-ペンチンまたはパーフルオロ-2-ブチン、好ましくはパーフルオロ-2-ペンチンは、エッティング速度が大きく、選択性が高いので、ドライエッティングガスとして、特に好適に用いることができる。

本発明方法においては、少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物と、他のガスを併用することができる。併用する他のガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンなどの希ガス、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素などの酸素系ガスなどを挙げることができる。これの中でも、酸素はエッティングガスの解離促進作用があるので、併用するガスとして好適に用いられる。

本発明方法に用いる少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物は、純度90容量%以上であることが好ましく、純度99容量%以上であることがより好ましく、純度99.9容量%以上であることがさらに好ましい。該フッ素系化合物の純度が90容量%未満であると、エッティング速度と選択性が低下するおそれがある。

#### 【0008】

本発明方法を適用する被エッティング材料としては、例えば、酸化シリコン、窒化シリコン、アルミニウム、タンクスチタン、モリブデン、タンタル、チタン、クロム、酸化クロム、金などを挙げることができる。被エッティング基体としては、例えば、酸化シリコン、アルミニウム薄膜などを備えたシリコンウェハーなどを挙げることができる。

本発明方法において、ドライエッティングに際しては、プラズマを照射することが好ましい。プラズマ密度は、 $10^{10}$ イオン/ $\text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $10^{10} \sim 10^{13}$ イオン/ $\text{cm}^3$ であることがより好ましい。プラズマ密度を $10^{10}$ ～ $10^{13}$ イオン/ $\text{cm}^3$ とすることにより、高性能を発現させ、微細なパターンを

形成することができる。プラズマ発生装置としては、例えば、ヘリコン波方式、高周波誘導方式などの装置を好適に用いることができる。従来より用いられている平行平板タイプやマグネットロンタイプの反応性イオンエッティング方式によるドライエッティングでは、高密度領域のプラズマの発生が困難となるおそれがある。

本発明方法において、ドライエッティングに際しては、少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物を、真空に脱気したエッティング装置内に、圧力が0.0013～1,300Paになるように導入することが好ましく、0.13～1.3Paになるように導入することがより好ましい。ドライエッティングに際しての被エッティング基体の到達温度は、0～300℃であることが好ましく、60～250℃であることがより好ましく、80～200℃であることがさらに好ましい。ドライエッティングの処理時間は、通常は10秒～10分であるが、本発明方法によれば、高速エッティングが可能なので、処理時間を10秒～3分として生産性を向上することができる。また、本発明においては、例えば、被エッティング材料として、シリコンウェハーが好適に用いられる。シリコンウェハーのサイズは、特に制限されないが、8インチ、12インチのものが通常用いられる。

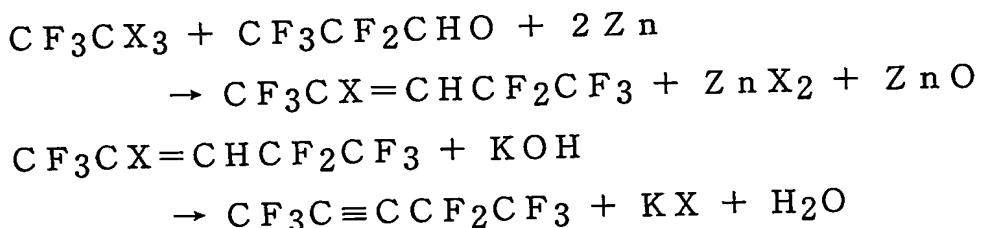
本発明のドライエッティングガスは、少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物からなり、195nm以下の放射線で最小線幅200nm以下のレジストパターンを形成するレジスト膜に用いるドライエッティングガスである。該炭素数4～6のフッ素系化合物は、パーフルオロー2-ペンチンであることが好ましい。パーフルオロー2-ペンチンは、エッティング速度が大きく、選択性が高いので、ドライエッティングガスとして特に好適に用いることができる。

#### 【0009】

本発明のパーフルオロー2-ペンチンの製造方法においては、1,1,1-トリハロー-2,2,2-トリフルオロエタンとペンタフルオロプロピオンアルデヒドを反応して2-ハロー-1,1,1,4,4,5,5,5-オクタフルオロー2-ペンテンとし、さらに2-ハロー-1,1,1,4,4,5,5,5-オクタフルオロー2-ペンテンの脱ハロゲン化水素反応によりパーフルオロー2-ペンチンを得る。

1, 1, 1-トリハロー-2, 2, 2-トリフルオロエタンとペンタフルオロプロピオンアルデヒドの反応条件に特に制限はなく、例えば、ペンタフルオロプロピオンアルデヒド水和物を脱水して得られるペンタフルオロプロピオンアルデヒドを冷却したジメチルホルムアミドなどの溶剤に吹き込んで溶液とし、得られた溶液に1, 1, 1-トリハロー-2, 2, 2-トリフルオロエタンと亜鉛粉末を添加し、加熱して反応することにより、2-ハロー-1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5-オクタフルオロ-2-ペンテンを得ることができる。

2-ハロー-1, 1, 1, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-2-ペンテンは、水酸化カリウムなどを添加して脱ハロゲン化水素反応を行うことにより、三重結合を生成してパーフルオロ-2-ペンチンを得ることができる。得られたパーフルオロ-2-ペンチンは、蒸留により精製して純度を高めることができる。本発明の製造方法における反応式を、次に示す。ただし、式中、Xは、塩素、臭素、ヨウ素の中から選ばれるハロゲンである。



本発明のパーフルオロ-2-ペンチンの製造方法によれば、従来の2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-2-ペンテンの亜鉛による脱塩素化、パーフルオロペンタジエンの異性化、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタンの脱フッ化水素などの方法に比べて、入手の容易な原料から出発して、高純度のパーフルオロ-2-ペンチンを効率的に製造することができる。

### 【0010】

#### 【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

また、以下の実施例において「部」は、特に断りがない限り、「重量部」を表す。

なお、実施例及び比較例において、エッチングの選択比は、  
(シリコン酸化膜に対するエッチング速度)/(レジストに対するエッチング速度)  
を計算して求めた。

#### 製造例 1

ハステロイ製オートクレーブに、市販のペレット状水酸化カリウム（純度 85 重量%）394部と、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン [デュポン社、バートレルXF] 300部を仕込み、内容物をよく攪拌して、200℃で7.5時間反応させた。

オートクレーブを冷却したのち、反応混合物を留出させて捕集するためのトラップと真空ポンプを接続した。減圧下に液体窒素で冷却したトラップへ反応混合物を捕集し、反応生成物 182.5 部を得た。この反応生成物をガスクロマトグラフィー分析すると、パーフルオロー-2-ペンテン（目的物）、1, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロー-2-ペンテン、1, 1, 1, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロー-2-ペンテン及び少量の1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン（原料）を含んでいた。仕込んだ原料基準の目的物の収率は、20.6% であった。なお、未反応の原料は、大部分が分解、重合してオートクレーブ中に残るために、反応生成物には約 1 重量% しか含まれていなかった。

上記の反応操作を繰り返して得られた反応生成物 1, 202 部（パーフルオロー-2-ペンテン含量 31.96 容量%）を、KS型精留塔（理論段数 35 段）を用いて常圧にて精留した。精留塔頂部の冷媒温度は -5 ~ -10℃ に、留分トラップは -78℃ に保った。この精留により、純度 99.9 容量% のパーフルオロー-2-ペンテン留分（沸点 5℃）264 部を得た。

#### 製造例 2

市販のパーフルオロー-2-ブチン [シンクエスト社、純度 98 容量%] 200 部を、加圧型蒸留塔 [東科精機(株)、PMN-2507FF、理論段数 33 段] を用いて精留し、純度 99.9 容量% のパーフルオロー-2-ブチン（沸点 -24℃）123 部を得た。

#### 製造例 3

市販のパーフルオロー-2-ペンテン [シンクエスト社、純度 99 重量%] 200

0部をK S型精留塔 [理論段数35段] を用いて常圧にて精留した。精留塔頂部の冷媒温度は-5~-10℃に、留分は氷水で冷却したフラスコに捕集した。この精留により、純度99.9重量%のパーカルオロー2-ペンテン (沸点26℃) 157部を得た。

### 【0011】

#### 実施例1

5-ノルボルネン-2-メタノール、無水マレイン酸及び $t$ -ブチルメタクリレートからなる三元共重合体 [共重合比1:1:1 (モル比)、分子量5,500] 10部及び酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート0.2部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート70部に溶解し、孔径100nmのフィルターでろ過し、レジスト溶液を調製した。

このレジスト溶液を、厚さ2 $\mu$ mのシリコン酸化膜を形成した8インチのシリコン基板上にスピンドルコート法により塗布し、ホットプレート上で120℃でプリベークを行って膜厚450nmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜に、ArFエキシマレーザー露光装置 (露光波長193nm) によりマスクパターンを介して露光した。その後、130℃にてポストベークを行い、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて25℃で60秒間現像し、乾燥して孔径130nmのコンタクトホールを形成した。

このコンタクトホールが形成された基板を、ICPプラズマエッティング装置の中にセットし、系内を真空にしたのち、ドライエッティングガスとして、製造例1で製造したパーカルオロー2-ペンテンを50sccmの速度で導入した。系内の圧力を0.67Paに維持し、10<sup>11</sup>イオン/cm<sup>3</sup>のプラズマ密度でエッティングを行った。

シリコン酸化膜のエッティング速度は、中央部621.0nm/min、エッジ部564.1nm/minであり、レジストのエッティング速度は、中央部33.6nm/min、エッジ部41.5nm/minであり、選択比は、中央部18.5、エッジ部13.6であった。

#### 実施例2

ドライエッティングガスとして、製造例2で製造したパーカルオロー2-ブチ

ンを用いた以外は、実施例1と同様にしてエッチングを行い、エッチング速度と選択比を求めた。

### 実施例3

ドライエッチングガスとして、製造例3で製造したパーカルオロ-2-ペントンを用いた以外は、実施例1と同様にしてエッチングを行い、エッチング速度と選択比を求めた。

### 実施例4

ドライエッチングガスとして、市販のパーカルオロ-1,3-ブタジエン〔シンクエスト社〕を精留して得た純度99.9容量%のパーカルオロ-1,3-ブタジエンを用いた以外は、実施例1と同様にしてエッチングを行い、エッチング速度と選択比を求めた。

### 比較例1

ドライエッチングガスとして、市販のパーカルオロプロパン〔シンクエスト社〕を精留して得た純度99.9容量%のパーカルオロプロパンを用いた以外は、実施例1と同様にしてエッチングを行い、エッチング速度と選択比を求めた。結果を第1表に示す。

第1表より、エッチングガスとしてパーカルオロプロパンを使用すると、Ar-Fエキシマレーザー用のレジスト膜までエッチングされ易く、選択比が大幅に低下した。

### 実施例5

2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2-エチルアダマンチルメタクリレート及びt-ブチルメタクリレートからなる三元共重合体〔共重合比0.4:0.35:0.25(モル比)、分子量8,700〕10部及び酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート0.15部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート70部に溶解し、孔径100nmのフィルターでろ過し、レジスト溶液を調製した。

このレジスト溶液を、厚さ2μmのシリコン酸化膜を形成した8インチのシリコン基板上にスピンドルコート法により塗布し、ホットプレート上で120℃でプリベークを行って膜厚300nmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜に、X

線露光装置によりマスクパターンを介して露光した。その後、130℃にてポストベークを行い、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて25℃で60秒間現像し、乾燥して孔径100nmのコンタクトホールを形成した。

このコンタクトホールが形成された基板を、ICPプラズマエッチング装置の中にセットし、系内を真空にしたのち、ドライエッチングガスとして、後述する実施例6で製造したパーフルオロー2-ペンチンを50sccmの速度で導入した。系内の圧力を0.67Paに維持し、 $10^{11}$ イオン/cm<sup>3</sup>のプラズマ密度でエッティングを行い、エッティング速度と選択比を求めた。

実施例1～5及び比較例1の結果を、第1表に示す。

【0012】

【表1】

第1表

レジスト	ドライエッチングガス	エッチング速度 (nm/min)				選択比
		シリコン酸化膜	エッジ部	中央部	レジスト	
実施例 1	パーフルオロ-2-ベンゼン	621.0	564.1	33.6	41.5	18.5 13.6
実施例 2	パーフルオロ-2-ブチル	593.5	520.4	42.1	56.6	14.1 9.2
実施例 3	パーフルオロ-2-ベンゼン	518.4	410.2	43.9	65.1	11.8 6.3
実施例 4	パーフルオロ-1,3-ブタジエン	521.2	415.4	43.4	63.9	12.0 6.5
比較例 1	パーフルオロプロベン	500.9	468.9	156.5	426.3	3.2 1.1
実施例 5	パーフルオロ-2-ベンゼン	550.1	516.2	44.7	51.1	12.3 10.1

【注】選択比：(シリコン酸化膜に対するエッチング速度)/(レジストに対するエッチング速度)

## 【0013】

第1表に見られるように、ArFエキシマレーザーを照射して形成したレジストパターンを、パーフルオロー2-ペンテン、パーフルオロー2-ブチン、パーフルオロー2-ペンテン又はパーフルオロー1,3-ブタジエンを用いてドライエッチングした実施例1～4は、ドライエッチングガスとしてパーフルオロプロペンを用いた比較例1に比べて、シリコン酸化膜のエッチング速度が大きく、選択比も高い。また、X線を照射して形成したレジストパターンを、パーフルオロー2-ペンテンを用いてドライエッチングした実施例5においても、大きいエッチング速度と高い選択比が得られている。

## 実施例6

冷却管を備えたガラス製丸底フラスコに、ジメチルホルムアミド140部を仕込んだ。フラスコを-50℃に冷却し、このジメチルホルムアミドに、ペンタフルオロプロピオンアルデヒド一水和物【セントラル薬品(株)製】12.8部を五酸化二リンで加熱脱水させて得られるペンタフルオロプロピオンアルデヒドを吹き込んで溶解した。この溶液に、1,1,1-トリクロロー2,2,2-トリフルオロエタン【東京化成工業(株)製】37.5部と、無水酢酸であらかじめ活性化させた亜鉛粉末39.2部を0℃で加えた。反応混合物を0℃でさらに30分攪拌したのち、50℃で4時間反応した。次いで、室温まで冷却したのち、水300部を添加し、1回につきジエチルエーテル107部を用いて2回抽出した。

この抽出液を硫酸ナトリウムで乾燥させたのち、蒸留によりエーテルを留去し、粗生成物36部を得た。得られた粗生成物をGC-MS分析した結果、2-クロロ-1,1,1,4,4,5,5-オクタフルオロー2-ペンテンが生成していることが分かった。次に、ハステロイ製オートクレーブに、市販のペレット状水酸化カリウム(純度85重量%)23.9部と、上記の粗2-クロロ-1,1,1,4,4,5,5-オクタフルオロー2-ペンテン36部を仕込み、内容物をよく攪拌して200℃で6時間反応させた。

オートクレーブを冷却したのち、反応混合物を留出させて捕集するためのトラップと真空ポンプを接続した。減圧下に液体窒素で冷却したトラップへ反応混合物を捕集し、反応生成物3.7部を得た。上記の反応操作を繰り返して得られた物を捕集し、反応生成物3.7部を得た。

反応生成物 120 部を製造例 1 と同様に蒸留して、純度 99.9 容量% のパーフルオロー 2-ペンチン留分（沸点 5 ℃）97.2 部を得た。

#### 【0014】

#### 【発明の効果】

本発明のドライエッチング方法によれば、195 nm 以下の短波長の光源を使用するドライエッチング耐性の悪いレジストに対しても、大きいエッチング速度と高い選択性を確保し、シリコン基板上に微細なパターンを安定して形成することができる。また、本発明の製造方法によれば、入手の容易な原料から出発して、高純度のパーフルオロー 2-ペンチンを容易に製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

195 nm以下の光源を使用するドライエッチング耐性の悪いレジストに対しても、高いエッチング速度及び選択性を確保し、線幅200 nm以下のパターンを形成することができるドライエッチング方法、ドライエッチングガス及びパフルオロー2-ペンチンの製造方法を提供する。

【解決手段】

レジスト膜に、波長195 nm以下の放射線を照射して形成した線幅200 nm以下のレジストパターンを、不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物でドライエッチングする方法、前記フッ素系化合物からなり、線幅200 nm以下のパターンを形成するレジスト膜に用いるドライエッチングガス、及び、1,1-トリハロー-2,2,2-トリフルオロエタンとペンタフルオロプロピオンアルデヒドを反応させて2-ハロー-1,1,1,4,4,5,5,5-オクタフルオロ-2-ペンテンとし、脱ハロゲン化水素反応するパフルオロー2-ペンチンの製造方法。

【選択図】 なし

特願 2002-208604

出願人履歴情報

識別番号

[000229117]

1. 変更年月日

[変更理由]

住所

氏名

1990年 8月22日

新規登録

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

日本ゼオン株式会社